

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-185184

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

(51)Int.Cl. G03G 9/107
C08G 8/10
C08G 8/10
C08K 3/00
C08L 61/06

(21)Application number : 08-245643

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP
UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 28.08.1996

(72)Inventor : HAKATA TOSHIYUKI
HORAI SHIGERU
TODA TETSUO

(54) SPHERICAL MAGNETIC CARRIER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the composite grains of the spherical magnetic carrier high in a content of the magnetic grains and not containing water-soluble insoluble inorganic salts in the surfaces by specifying the number average grain diameter and the content of the magnetic grains of the composite grains.

SOLUTION: The composite grains of the spherical magnetic carrier comprises the magnetic grains converted on the surfaces into lipophilicity in an amount of 80-99weight% of the carrier and a cured phenolic resin having a number average grain diameter of 10-1600 μ m. As the magnetic grains, ordinary magnetic materials, such as magnetite and barium ferrite, are used. The phenolic materials to be used are as follows; phenol, m-cresol, p-tertiary-butylphenol, o-propylphenol, bisphenol A, and the like alkylphenols, and the halogenated alkylphenols of which the benzene group or the alkyl group is chlorinated or brominated, that is, the compounds each having a phenolic hydroxyl group, and phenol is preferable when the form of the composite grains is considered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] abandonment

[Date of final disposal for application] 24.05.2000

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The magnetic carrier which is the composite which presented the globular form which a front face becomes from the magnetic particle currently lipophilic—ization—processed and the hardened phenol resin, and presented the globular form which the number average particle diameter of this composite exceeds 10 micrometers, and is characterized by being 1000 micrometers or less and the content of said magnetic particle being 80 - 99 % of the weight.

[Claim 2] The manufacturing method of the magnetic carrier which presented the globular form according to claim 1 characterized by carrying out with 1m [/second] or more impeller peripheral velocity while using the magnetic particle by which the front face of said magnetic particle is lipophilic—ization—processed under existence of a magnetic particle and a basic catalyst in making the composite which is stiffened and consists of a reaction, and a magnetic particle and the hardened phenol resin generate, agitating phenols, or phenol resin and aldehydes in an aqueous medium.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a magnetism carrier suitable as an object for electrophotography which presented the globular form which a front face is the composite which presented the globular form which consists of a magnetic particle currently lipophilic-ization-processed and hardened phenol resin in detail, and the content of the magnetic particle of this composite is high, the mineral of water-insoluble nature does not exist in a front face, but grain size moreover continues broadly about a magnetic carrier and its manufacturing method, and can be controlled, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The property required of the magnetic carrier using electrostatic latent-image development for electrophotography ** For improvement in grain properties, such as that the content of the above-mentioned magnetic particle is as much as possible high so that many properties and many functions of a magnetic particle can be demonstrated enough, ** flowing characteristic, and restoration nature As selection of the composite of the magnitude of that the configuration of a magnetic particle is presenting the shape of a ball and ** request is attained, grain size is a large area and exceeding 10 micrometers, and being able to continue and control in the range of 1000 micrometers or less especially. Speaking of the content of the magnetic particle contained in a composite, one fault which will be accepted in the case of "emulsion polymerization method of JP,60-188419,A and a suspension polymerization method is being unable to blend many minerals of a particle, or organic particles generally. It was difficult to blend an inorganic particle especially with heavy specific gravity so much, and implementation of such a particle was desired. " An as much as possible high thing is required as it is an unstated publication. speaking of the mean particle diameter of a composite as the charge particle of the conventional carrier material — JP,1-282563,A — " — making particle size of a — carrier particle into mean particle diameter 20 - 400micrometer — from the aforementioned developer life, photo conductor carrier adhesion, and balance with image quality — suitable — " — the composite which is about 20-400 micrometers is demanded as it is a publication.

[0003] By the way, as an organic giant molecule, it divides roughly conventionally, and they are thermoplastics, such as a vinyl system and styrene system acrylic-acid system resin, phenol system resin, and melamine system resin, Although thermosetting resin, such as epoxy system resin, was known, generally as resin for manufacturing a composite, thermoplastics with easy granulation was used, and since thermosetting resin was difficult to spheroidize, it had a problem practically. On the other hand, since thermosetting resin is excellent in endurance, shock resistance, and thermal resistance compared with thermoplastics, the composite which consists of a magnetic particle which employed these advantages efficiently, and thermosetting resin is demanded strongly.

[0004] As an approach of obtaining the composite which consists of an inorganic substance particle and thermosetting resin, conventionally How to cool and pulverize after kneading an inorganic substance particle, phenol resin, a curing agent, etc., How (Provisional-Publication-No. 54-No. 88995 official report) to carry out the polymerization of a phenol and the formaldehyde with the help of protective colloid to the bottom of existence of an inorganic substance particle, And in carrying out the polymerization of a phenol and the formaldehyde to the bottom of existence of an inorganic substance particle, the approach (Provisional-Publication-No. 62-No. 27455 official report) in which the mineral of water-insoluble nature is made to exist is learned.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] although the composite with which it consisted of a magnetic particle and phenol resin, and the content of a magnetic particle was as much as possible high with the composite, and particle shape presented the globular form is just going to be demanded most now — the above — when based on the well-known approach, such [still] a composite is not obtained. That is, the configuration of a composite is an indeterminate form, although a to some extent high thing is also possible for the content of a magnetic particle when based on the approach of kneading a magnetic particle, phenol resin, a curing agent, etc. moreover, the above — although the content of a magnetic particle is at most about 75 % of the weight, a limitation is in a content and the curved surface also increased the configuration of a composite compared with the indeterminate form when based on an approach given in a Provisional-Publication-No. 54-No. 88995 official report, it was hard to call it a globular form. furthermore, the above — although the composite particle which presented the globular form was obtained when based on an approach given in a Provisional-Publication-No. 62-No. 27455 official report, the mineral of the water-insoluble nature which was at most about 67 % of the weight, and there is a limitation and was added to the content remained so much on the surface of the composite, consequently the content of a magnetic particle had

the fault of having a bad influence on the static electricity property of a composite, or moisture resistance. And in order to remove the mineral of water-insoluble nature, the process of rinsing and an acid washing is needed and a process becomes complicated. Then, the content of this invention of a magnetic particle is high, and it makes it a technical technical problem to obtain the magnetic carrier which presented the globular form to which the mineral of water-insoluble nature does not exist in a front face.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention as follows can attain said technical technical problem. Namely, this invention is the composite which presented the globular form which a front face becomes from the magnetic particle currently lipophilic-ization-processed and the hardened phenol resin. In the magnetic carrier list which presented the globular form which the number average particle diameter of this composite exceeds 10 micrometers, and is characterized by being 1000 micrometers or less and the content of said magnetic particle being 80 - 99 % of the weight, under existence of a magnetic particle and a basic catalyst Reaction and hardening of are done agitating phenols, or phenol resin and aldehydes in an aqueous medium. While using the magnetic particle by which the front face of said magnetic particle is lipophilic-ization-processed in making the composite which consists of a magnetic particle and hardened phenol resin generate, it is the manufacturing method of the magnetic carrier which presented the globular form according to claim 1 characterized by carrying out with 1m [/second] or more impeller peripheral velocity.

[0007] Next, the terms and conditions which are in charge of this invention operation are described. As a magnetic particle in this invention, the usual magnetic particles, such as magnetite and a barium ferrite, are mentioned. The amount of a magnetic particle has 0.5 to 200 desirable times by weight to phenols. When the reinforcement of the composite furthermore generated is taken into consideration, it is desirable that they are four to 100 times. A phenol is desirable, if there is a compound which has phenolic hydroxyl groups, such as halogenation phenols by which a part or all of a benzene nucleus or an alkyl group was permuted by alkylphenol lists, such as m-cresol besides a phenol, p-tert-butylphenol, o-propyl phenol, resorcinol, and bisphenol A, by the chlorine atom or the bromine atom, as phenols in this invention and the configuration of a composite is taken into consideration.

[0008] As phenol resin in this invention, generally, although any of a natural resin conversion mold are further sufficient, a novolak mold, a resol mold, and the thing to dissolve in water-soluble solvents, such as alcohol and an acetone, are desirable. As aldehydes in this invention, although there are one of formaldehyde, furfurals, etc. of a gestalt of formalin or a paraformaldehyde, formaldehyde is desirable. 1-4 are desirable still more desirable, and the mole ratios to the phenols of aldehydes are 1.2-3. When a mole ratio is less than one, even if it is hard to generate a composite or generates, there is an inclination for the reinforcement of resin to be weak. On the other hand, when a mole ratio exceeds 4, the inclination which the unreacted aldehydes which remain in an aqueous medium increase is after a reaction.

[0009] As a basic catalyst in this invention, the basic catalyst used for the usual resol resin manufacture can be used, and there are alkylamines, such as aqueous ammonia, a hexamethylenetetramine, diethyl triamine, and polyethyleneimine. As for the amount to the phenols of these basic catalysts, 0.02-0.7 are desirable at a mole ratio. Although the reaction in this invention is performed in an aqueous medium, as for especially the water charge in this case, it is desirable to make it total-solids concentration become 60 - 99% of the weight 30 to 95% of the weight.

[0010] As for the magnetic particle in this invention, it is important to carry out lipophilic-ized processing beforehand, and in using the magnetic particle to which lipophilic-ized processing is not carried out, it becomes difficult to obtain the composite which presented the globular form.

[0011] Lipophilic-ized processing has a method of making the approach or surfactant processed by coupling agents, such as a silane system coupling agent and a titanate system coupling agent, adsorb. As a silane system coupling agent, there are some which have a hydrophobic radical, an amino group, and an epoxy group, as a silane coupling agent which has a hydrophobic radical, there are vinyl trichlorosilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (beta-methoxy) silane, etc., and there are isopropylisostearoyl titanate, isopropyl tris (dioctyl pyrophosphate) titanate, etc. as a titanate system coupling agent. As a silane system coupling agent which has an amino group, there are gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl methoxysilane, etc. As a silane system coupling agent which has an epoxy group, there are gamma-glycidoxy propylmethyl diethoxy run, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) trimethoxysilane, etc.

[0012] What has the functional group in which the hydroxyl group and association which can use a commercial surfactant and it has on a magnetic particle or this particle front face as a surfactant are possible is desirable, and if it says by ionicity, a cationic or anionic thing is desirable. the above — although the purpose of this invention can be attained by any art, when an adhesive property with phenol resin is taken into consideration, processing by the silane system coupling agent which has an amino group or an epoxy group is desirable.

[0013] Since the conglomeration and heavy-izing of a composite which are obtained by the shear and consolidation action by the rotational speed at the time of churning are influenced, impeller peripheral velocity is an important factor and, as for the reaction in the aqueous medium in this invention, it is important to carry out with an early 1m [/second] or more impeller peripheral velocity. When the mean particle diameter of the composite obtained, so that a rate becomes the case of 1m/second or more early is in the inclination which becomes small gradually and it becomes an about 3m [/second] early agitating speed, the mean particle diameter of a composite may be set to 10 micrometers or less, or reduction in which destruction of a composite occurs may appear. If an agitating speed becomes loose less than 1m [/second] churning conditions, the mean particle diameter of the composite which the

granulation-izing itself will not progress, consequently is generated turns into a diameter of a granule 10 micrometers or less, and it will be restrained on an application, and the reinforcement of a composite will become weak.

[0014] In the reaction in this invention, the mean particle diameter of the composite obtained by changing and adjusting impeller peripheral velocity so that suitable shear and consolidation may start with the class of magnetic particle and an amount, and the amount of the water used for a reaction is controllable in the range of desired. In addition, impeller peripheral velocity means the peripheral velocity at the tip of churning feather here. In the above-mentioned reaction, if it cools at 40 degrees C or less after making the composite which consists of a magnetic particle and hardened phenol resin by advancing a hardening reaction to a reaction and coincidence above 80 degrees C form, the water dispersion containing the composite which presented the globular form will be obtained. Next, the composite which presented the globular form which consists of a magnetic particle and hardened phenol resin by washing and drying this water dispersion after separating solid-liquid according to conventional methods, such as filtration and centrifugal separation, is obtained.

[0015] In this invention, number average particle diameter can exceed 10 micrometers, the composite which presented the globular form 1000 micrometers or less can be obtained, and the content of a magnetic particle is 80 - 99 % of the weight. In the carrier concerning this invention, as occasion demands, since the amount of electrifications and electric resistance are controlled, a composite front face can also be used, the well-known approach's covering by various resin.

[0016]

[Function] In this invention the most important point first, under existence of a magnetic particle and a basic catalyst Reaction and hardening of are done agitating phenols, or phenol resin and aldehydes in an aqueous medium. While using the magnetic particle currently lipophilic-ization-processed on the front face as said magnetic particle in generating the composite which consists of a magnetic particle and hardened phenol resin When said churning is performed with 1m [/second] or more impeller peripheral velocity, the number average particle diameter which presented the globular form to which the content of a magnetic particle can be raised as much as possible, and the mineral of water-insoluble nature does not exist in a front face exceeds 10 micrometers, and is the fact that the composite which is 1000 micrometers or less is obtained. When the magnetic particle which is not lipophilic-ization-processed is used as shown in the example and the example of a comparison which this invention person mentions later about the reason the composite which presented the globular form also when the mineral of water-insoluble nature was not used in this invention is obtained, I think that it is because the lipophilic-ization-processed magnetic particle was used from the composite particle which presented the globular form not being obtained.

[0017]

[Example] Next, the example of a comparison explains this invention to an example list. In addition, the value measured with the laser diffraction type particle-size-distribution meter (Horiba, Ltd. make) shows the number average particle diameter in the example of a comparison to the following example lists, and the shape of particle of a composite is observed with a scanning electron microscope S-800 (Hitachi Make). Oscillating sample mold magnetometer VSM-3S-15 (Toei Industry make) is used for saturation magnetization, and it is external magnetic field 10KOe. The value measured by the basis showed. The content of the magnetic particle in a composite measured the true specific gravity of a composite using the multi-BORIUMU density meter (Micromeritics make), and showed the value computed by count from the magnitude of this specific gravity.

[0018] After preparing 400g of spherical magnetite particles with a mean particle diameter of 0.24 micrometers in example 1 Henschel mixer and agitating well, 2.0g (PUREN act TTS: Ajinomoto Co., Inc. make) of titanate system coupling agents is added, and it is abbreviation. When a temperature up was carried out and for 30 minutes improved mixed churning to 100 degrees C, the spherical magnetite particles covered with TTS were obtained. another -- a 1l. 4 TSU openings flask -- phenol 40g, 37% formalin 60g, lipophilic-ization-processed magnetite 400g, 10g of 28% aqueous ammonia, and 60g of water Agitating with 2m [/second] aerofoil peripheral velocity 85 degrees C is raised in 40 minutes, and it is 180 at this temperature. Reaction between parts and hardening of were done, and the composite which consists of magnetite particles covered with TTS and hardened phenol resin was generated.

[0019] Next, after cooling the contents in a flask at 30 degrees C and adding 0.5l. water, the supernatant was removed, and the settlings of further a lower layer were rinsed and it was air-dry. Subsequently, under reduced pressure of this (5 or less mmHg), it dried at 50-60 degrees C, and the composite (henceforth Composite A) was obtained. Number average particle diameter was 70 micrometers, and the obtained composite A was presenting the globular form near a true ball as it was shown in the scan microphotography (x1000) of drawing 1. moreover, the content of magnetite particles -- 86.3 % of the weight -- it is -- a saturation magnetization value -- 74 emu/g it was. The main manufacture conditions at this time are shown in Table 1, and many properties of a composite are shown in Table 2.

[0020] Composites B and D were obtained like the example 1 except having changed various impeller peripheral velocity to the class of examples 2-4, the example 1 of a comparison - 2 lipophilic-ized processing agent and an amount, the amount of a phenol, the amount of 37% formalin, the amount of a basic catalyst, and the amount list of water. The main manufacture conditions at this time are shown in Table 1, and many properties of a composite are shown in Table 2.

[0021]

[Table 1]

実施例 及び 比較例	磁性粒子		親油化処理剤		フェノール	37%ホルマリン	アンモニア水	水	攪拌条件	複合物 記号
	粒径 (μm)	量 (g)	種 類	処理量 (wt%)	量 (g)	量 (g)	量 (g)	量 (g)	攪拌速度 (m/秒)	
実施例 1	0.24	400	ブレンアクト TTS	0.5	40	60	10	60	2.0	A
実施例 2	0.24	400	KBM-602	0.5	40	60	12	40	1.8	B
実施例 3	0.24	400	KBM-602	0.75	40	60	12	60	1.1	C
実施例 4	0.24	400	KBE-403	0.5	40	60	10	40	2.5	D
比較例 1	0.24	400	未 処 理		15	30	6	120	2.0	E
比較例 2	0.24	400	ブレンアクト TTS	0.5	40	60	10	60	0.7	F

[0022]

[Table 2]

複合物 記号	平均粒子径 (μm)	形 状	比 重	磁性粒子 含有量 (wt%)	飽和磁化値 (emu/g)
A	70	球 形	3.64	86.3	74
B	30	球 形	3.30	81.3	70
C	280	球 形	3.63	86.1	74
D	15	球 形	3.95	89.9	77
E	>400	不定形	—	—	—
F	2	不定形	—	—	—

[0023] The composite obtained in the examples 2-4 was presenting the shape of a ball for all as a result of scanning electron microscope observation. The composite obtained in the example 3 and the example 4 is shown in the scanning electron microscope photograph (x300) of drawing 2, and the scanning electron microscope photograph (x3000) of drawing 3. The composite obtained in the example 1 of a comparison was presenting the indeterminate form as it was shown in the scanning electron microscope photograph (x300) of drawing 4 R> 4. Moreover, mean particle diameter was a diameter of a granule 10 micrometers or less as the composite obtained in the example 2 of a comparison was shown in the electron microscope photograph (x5000) of drawing 5 R> 5. In addition, as a lipophilic-ized processing agent, "KBM-602" (trade name: product made from Shin-etsu Chemistry) used in each example of examples 2 and 3 is a silane coupling agent which has an amino group, and "KBM-403" (trade name: product made from Shin-etsu Chemistry) used in the example 4 is a silane coupling agent which has an epoxy group.

[0024]

[Effect of the Invention] It is the composite which presented the globular form which a front face becomes from the magnetic particle currently lipophilic-ization-processed and phenol resin, and the magnetic carrier concerning this invention has the high content of a magnetic particle, and grain size continues extensively and can control it. Moreover, since the mineral of water-insoluble nature does not exist in a front face and the magnetic carrier concerning this invention has neither the static electricity-property nor the effect on moisture resistance, the problem of the quality side of a product does not occur and it excels also in endurance, shock resistance, and thermal resistance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-185184

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/107			G 0 3 G 9/10	3 3 1
C 0 8 G 8/10	N B F		C 0 8 G 8/10	N B F
	N B G			N B G
C 0 8 K 3/00			C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 61/06	L M S		C 0 8 L 61/06	L M S
審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-245643
 (62) 分割の表示 特願平2-220511の分割
 (22) 出願日 平成2年(1990)8月21日

(71) 出願人 000166443
 戸田工業株式会社
 広島県広島市西区横川新町7番1号
 (71) 出願人 000004503
 ユニチカ株式会社
 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
 (72) 発明者 博多 俊之
 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
 田工業株式会社創造センター内
 (72) 発明者 宝来 茂
 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
 田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

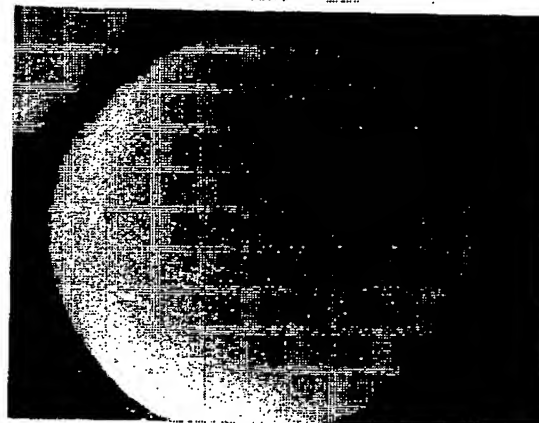
(54) 【発明の名称】 球形を呈した磁性キャリア及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 磁性粒子の含有量が高く、且つ、水不溶性の無機塩類が表面に存在していない球形を呈した磁性キャリアを提供する。

【構成】 表面が親油化処理されている磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる球形を呈した複合物であり、該複合物の数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $1000\mu\text{m}$ 以下であって、前記磁性粒子の含有量が80～99重量%である球形を呈した磁性キャリア。

図面代用写真



(×1000)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面が親油化処理されている磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる球形を呈した複合物であり、該複合物の数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $1000\mu\text{m}$ 以下であって、前記磁性粒子の含有量が80～99重量%であることを特徴とする球形を呈した磁性キャリア。

【請求項2】 磁性粒子及び塩基性触媒の存在下で、フェノール類又はフェノール樹脂とアルデヒド類とを水性媒体中で攪拌しながら反応・硬化させて、磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる複合物を生成させるにあたり、前記磁性粒子の表面が親油化処理されている磁性粒子を用いるとともに、 $1\text{m}/\text{秒}$ 以上の攪拌翼周速度で行うことを特徴とする請求項1記載の球形を呈した磁性キャリアの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁性キャリア及びその製造法に関するものであり、詳しくは表面が親油化処理されている磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる球形を呈した複合物であり、該複合物の磁性粒子の含有量が高く、且つ、水不溶性の無機塩類が表面に存在しておらず、しかも、粒子サイズが広範囲に亘って制御できる球形を呈した電子写真用として好適な磁性キャリア及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】静電潜像現象を利用した電子写真用の磁性キャリアに要求される特性は、①磁性粒子の諸特性及び諸機能を十分発揮できる様に上記磁性粒子の含有量が可及的に高いこと、②流れ特性や充填性等の粒体特性の向上の為に、磁性粒子の形状が球状を呈していること、③所望の大きさの複合物の選択が可能となる様に粒子サイズが広範囲、殊に、 $10\mu\text{m}$ を越え $1000\mu\text{m}$ 以下の範囲に亘って制御できることである。複合物中に含まれる磁性粒子の含有量について言えば、特開昭60-188419号公報の「エマルジョン重合法およびサスペンション重合法の場合のもう一つの欠点は、粒子の無機質あるいは有機質粒子を一般に多く配合できないことである。特に比重の重い無機粒子を多量に配合することは困難で、このような粒子の実現が望まれていた。」なる記載の通り、可及的に高いことが要求される。複合物の平均粒子径について言えば、従来キャリア用材料粒子としては、特開平1-282563号公報の「——キャリア粒子の粒径は、前記の現像剤寿命と感光体キャリア付着及び画質とのバランスから、平均粒径 $20\sim 400\mu\text{m}$ ——とするのが適当であり——」なる記載の通り、 $20\sim 400\mu\text{m}$ 程度の複合物が要求されている。

【0003】ところで、従来、有機高分子としては、大別して、ビニル系、スチレン系アクリル酸系樹脂など熱可塑性樹脂とフェノール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂等の熱硬化性樹脂とが知られているが、複合

物を製造する為の樹脂としては一般に粒状化が容易な熱可塑性樹脂が用いられており、熱硬化性樹脂は球状化が困難である為実用上問題があった。一方、熱硬化性樹脂は、熱可塑性樹脂に比べ、耐久性、耐衝撃性、耐熱性に優れているので、これらの利点を生かした磁性粒子と熱硬化性樹脂とからなる複合物が強く要求されている。

【0004】従来、無機物粒子と熱硬化性樹脂とからなる複合物を得る方法としては、無機物粒子とフェノール樹脂及び硬化剤等を混練後、冷却、粉碎する方法、無機物粒子の存在下にフェノールとホルムアルデヒドとを保護コロイドの助けにより重合させる方法（特開昭54-88995号公報）、及び無機物粒子の存在下にフェノールとホルムアルデヒドとを重合させるにあたり、水不溶性の無機塩類を存在させておく方法（特開昭62-27455号公報）等が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】磁性粒子とフェノール樹脂とからなり、磁性粒子の含有量が可及的に高く、且つ、粒子形状が球形を呈した複合物は、現在最も要求されているところであるが、前出公知方法による場合には、未だこのような複合物は得られていない。即ち、磁性粒子とフェノール樹脂及び硬化剤等を混練する方法による場合には、磁性粒子の含有量はある程度高いものも可能であるが、複合物の形状は不定形である。また、前出特開昭54-88995号公報に記載の方法による場合には、磁性粒子の含有量は高々75重量%程度であって含有量に限界があり、複合物の形状も不定形に比べ曲面が増加するが、球形とは言い難かった。さらに、前出特開昭62-27455号公報に記載の方法による場合には、球形を呈した複合粒子が得られるが、磁性粒子の含有量は高々67重量%程度であって含有量に限界があり、また、添加した水不溶性の無機塩類が複合物の表面に多量に残存し、その結果、複合物の静電気特性や耐湿性に悪影響を及ぼすという欠点があった。そして、水不溶性の無機塩類を除去する為、水洗や酸で洗浄するなどの工程が必要となり、工程が複雑となる。そこで、本発明は、磁性粒子の含有量が高く、且つ、水不溶性の無機塩類が表面に存在していない球形を呈した磁性キャリアを得ることを技術的課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。即ち、本発明は、表面が親油化処理されている磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる球形を呈した複合物であり、該複合物の数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $1000\mu\text{m}$ 以下であって、前記磁性粒子の含有量が80～99重量%であることを特徴とする球形を呈した磁性キャリア並びに磁性粒子及び塩基性触媒の存在下で、フェノール類又はフェノール樹脂とアルデヒド類とを水性媒体中で攪拌しながら反応・硬化させて、磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからな

る複合物を生成させるにあたり、前記磁性粒子の表面が親油化処理されている磁性粒子を用いるとともに、1 m / 秒以上の攪拌翼周速度で行うことを特徴とする請求項1記載の球形を呈した磁性キャリアの製造法である。

【0007】次に、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。本発明における磁性粒子としては、マグネタイト、バリウムフェライト等の通常の磁性粒子が挙げられる。磁性粒子の量は、フェノール類に対して重量で0.5～200倍が好ましい。さらに生成する複合物の強度を考慮すると、4～100倍であることが好ましい。本発明におけるフェノール類としては、フェノールの他、m-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールA等のアルキルフェノール類並びにベンゼン核又はアルキル基の一部又は全部が塩素原子又は臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類等のフェノール性水酸基を有する化合物があり、複合物の形状を考慮すればフェノールが好ましい。

【0008】本発明におけるフェノール樹脂としては、一般的にノボラック型、レゾール型、さらに天然樹脂変成型のいずれでも構わないが、アルコールやアセトン等の水可溶性の溶剤に溶解するものが望ましい。本発明におけるアルデヒド類としては、ホルマリン又はパラホルムアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド及びフルフラール等があるが、ホルムアルデヒドが好ましい。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は、1～4が好ましく、さらに好ましくは1.2～3である。モル比が1未満の場合は、複合物が生成し難かったり、生成したとしても樹脂の強度が弱かったりする傾向がある。一方、モル比が4を越える場合には、反応後に水性媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

【0009】本発明における塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂製造に使用される塩基性触媒を使用することができ、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンジアミン等のアルキルアミンがある。これら塩基性触媒のフェノール類に対する量は、モル比で0.02～0.7が好ましい。本発明における反応は、水性媒体中で行われるが、この場合の水仕込量は、全固形分濃度が30～95重量%、特に、60～99重量%になるようにすることが望ましい。

【0010】本発明における磁性粒子は、あらかじめ親油化処理をしておくことが肝要であり、親油化処理がされていない磁性粒子を用いる場合には、球形を呈した複合物を得ることが困難となる。

【0011】親油化処理は、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等のカップリング剤で処理する方法又は界面活性剤を吸着させる方法がある。シラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基、エポキシ基を有するものがあり、疎水性基を有するシラン

カップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル・トリス(β-メトキシ)シラン等があり、チタネート系カップリング剤としては、インプロビルトリイソステアロイルチタネート、インプロビルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、等がある。アミノ基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメトキシシラン等がある。エポキシ基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン等がある。

【0012】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができ、磁性粒子や該粒子表面に有する水酸基と結合が可能な官能基を有するものが望ましく、イオン性で言えばカチオン性、あるいはアニオン性のものが好ましい。上記何れの処理方法によっても本発明の目的を達成することができるが、フェノール樹脂との接着性を考慮するとアミノ基、あるいはエポキシ基を有するシラン系カップリング剤による処理が好ましい。

【0013】本発明における水性媒体中の反応は、攪拌時における回転速度による剪断・圧密作用によって得られる複合物の球形化及び重質化が影響される為、攪拌翼周速度は重要な因子であり、1 m / 秒以上の早い攪拌翼周速度で行うことが肝要である。1 m / 秒以上の場合には、速度が早くなる程得られる複合物の平均粒子径は徐々に小さくなる傾向にあり、3 m / 秒程度の早い攪拌速度になると、複合物の平均粒子径が10 μm以下となったり、または、複合物の破壊が生起する減少が現れることがある。攪拌速度が1 m / 秒未満のゆるやかな攪拌条件になると、造粒化そのものが進まなくなり、その結果、生成する複合物の平均粒子径が10 μm以下の小粒径となって用途上制約されることになり、また、複合物の強度が弱くなったりする。

【0014】本発明における反応においては、磁性粒子の種類及び量、反応に使用する水の量によって適当な剪断・圧密がかかるように攪拌翼周速度を変化、調整することによって得られる複合物の平均粒子径を所望の範囲に制御できる。尚、ここで攪拌翼周速度とは、攪拌羽の先端の周速度のことを言う。上記反応において、80℃以上で反応と同時に硬化反応を進行させることにより、磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる複合物を形成させた後、40℃以下に冷却すると、球形を呈した複合物を含む水分散液が得られる。次に、この水分散液を濾過、遠心分離等の常法に従って固液を分離した後、洗浄、乾燥することにより、磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる球形を呈した複合物が得られる。

【0015】本発明においては、数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え、 $1000\mu\text{m}$ 以下の球形を呈した複合物を得ることができ、磁性粒子の含有量は80～99重量%である。本発明に係るキャリアにおいては、必要により、帯電量や電気抵抗をコントロールする為、周知の方法により種々の樹脂で複合物表面を被覆して使用することもできる。

【0016】

【作用】まず、本発明において最も重要な点は、磁性粒子及び塩基性触媒の存在下で、フェノール類又はフェノール樹脂とアルデヒド類とを水性媒体中で攪拌しながら反応・硬化させて、磁性粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる複合物を生成するにあたり、前記磁性粒子として表面に親油化処理されている磁性粒子を用いるとともに、前記攪拌を 1m/秒 以上の攪拌翼周速度で行った場合には、磁性粒子の含有量を可及的に高めることができ、且つ、水不溶性の無機塩類が表面に存在していない球形を呈した数平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を越え $1000\mu\text{m}$ 以下である複合物が得られるという事実である。本発明において、水不溶性の無機塩類を使用しない場合にも球形を呈した複合物が得られる理由について、本発明者は、後述する実施例及び比較例に示す通り、親油化処理されていない磁性粒子を使用した場合には、球形を呈した複合物が得られないことから、親油化処理された磁性粒子を用いたことによるものと考えている。

【0017】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により、本発明を説明する。尚、以下の実施例並びに比較例における数平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所（株）製）により計測した値で示し、また、複合物の粒子形態は、走査型電子顕微鏡S-800（（株）日立製作所製）で観察したものである。飽和磁化は、振動試料型磁力計VSM-3S-15（東英工業（株）製）を用いて、外部磁場 10KOe のもとで測定した値で示した。複合物における磁性粒子の含有量は、複合物の真比重をマルチボリウム

密度計（マイクロメリティクス社製）を用いて測定し、この比重の大きさから計算によって算出した値を示した。

【0018】実施例1

ヘンシェルミキサー内に平均粒子径 $0.24\mu\text{m}$ の球状マグネタイト粒子 400g を仕込み、良く攪拌した後、チタネート系カップリング剤（ブレンアクトTTS：味の素（株）製） 2.0g を添加し、約 100°C まで昇温し30分間良く混合攪拌することによりTTSで被覆されている球状マグネタイト粒子を得た。別に、1lの四ツロフラスコに、フェノール 40g 、37%ホルマリン 60g 、親油化処理されたマグネタイト 400g 、28%アンモニア水 10g 、水 60g を 2m/秒 の翼周速度で攪拌しながら、40分間で 85°C に上昇させ、同温度で180分間反応・硬化させ、TTSで被覆されているマグネタイト粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる複合物の生成を行った。

【0019】次に、フラスコ内の内容物を 30°C に冷却し、 0.5l の水を添加した後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈澱物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下（ 5mmHg 以下）に $50\sim 60^\circ\text{C}$ で乾燥して複合物（以下、複合物Aという）を得た。得られた複合物Aは、数平均粒子径が $70\mu\text{m}$ であり、図1の走査顕微鏡写真（ $\times 1000$ ）に示す通り、真球に近い球形を呈していた。また、マグネタイト粒子の含有量は、86.3重量%であって、飽和磁化値は 74emu/g であった。この時の主要製造条件を表1に、複合物の諸特性を表2に示す。

【0020】実施例2～4、比較例1～2

親油化処理剤の種類及び量、フェノールの量、37%ホルマリンの量、塩基性触媒の量、水の量並びに攪拌翼周速度を種々変化させた以外は、実施例1と同様にして複合物B乃至Dを得た。この時の主要製造条件を表1に、複合物の諸特性を表2に示す。

【0021】

【表1】

実施例 及び 比較例	磁性粒子		親油化処理剤		フェノール	37%ホルマリン	アンモニア水	水	攪拌条件	複合物 記号
	粒径 (μm)	量 (g)	種類	処理量 (wt%)	量 (g)	量 (g)	量 (g)	量 (g)	翼周速度 (m/秒)	
実施例1	0.24	400	ブレンアクトTTS	0.5	40	60	10	60	2.0	A
実施例2	0.24	400	KBM-602	0.5	40	60	12	40	1.8	B
実施例3	0.24	400	KBM-602	0.75	40	60	12	60	1.1	C
実施例4	0.24	400	KBE-403	0.5	40	60	10	40	2.5	D
比較例1	0.24	400	未処理		15	30	6	120	2.0	E
比較例2	0.24	400	ブレンアクトTTS	0.5	40	60	10	60	0.7	F

【0022】

【表2】

複合物 記号	平均粒子径 (μm)	形 状	比 重	磁性粒子 含有量 (wt%)	飽和磁化値 (emu/g)
A	70	球 形	3.64	86.3	74
B	30	球 形	3.30	81.3	70
C	280	球 形	3.63	86.1	74
D	15	球 形	3.95	89.9	77
E	>400	不定形	—	—	—
F	2	不定形	—	—	—

【0023】実施例2～4で得られた複合物は、走査型電子顕微鏡観察の結果、いずれも球状を呈していた。実施例3及び実施例4で得られた複合物を、図2の走査型電子顕微鏡写真(×300)、図3の走査型電子顕微鏡写真(×3000)に示す。比較例1で得られた複合物は、図4の走査型電子顕微鏡写真(×300)に示す通り、不定形を呈していた。また、比較例2で得られた複合物は、図5の電子顕微鏡写真(×5000)に示す通り、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下の小粒径であった。尚、親油化処理剤として、実施例2、3の各実施例で用いた「KBM-602 (商品名: 信越化学(株)製)」はアミノ基を有するシランカップリング剤であり、実施例4で用いた「KBM-403 (商品名: 信越化学(株)製)」はエポキシ基を有するシランカップリング剤である。

【0024】

【発明の効果】本発明に係る磁性キャリアは、表面が親油化処理されている磁性粒子とフェノール樹脂とからなる球形を呈した複合物であり、磁性粒子の含有量が高

く、且つ、粒子サイズが広範に亘って制御できるものである。また、本発明に係る磁性キャリアは、水不溶性の無機塩類が表面に存在していないので、静電気的特性や耐湿性への影響がないため、製品の品質面の問題が生起することがなく、また、耐久性、耐衝撃性、耐熱性においても優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた複合物の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例3で得られた複合物の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

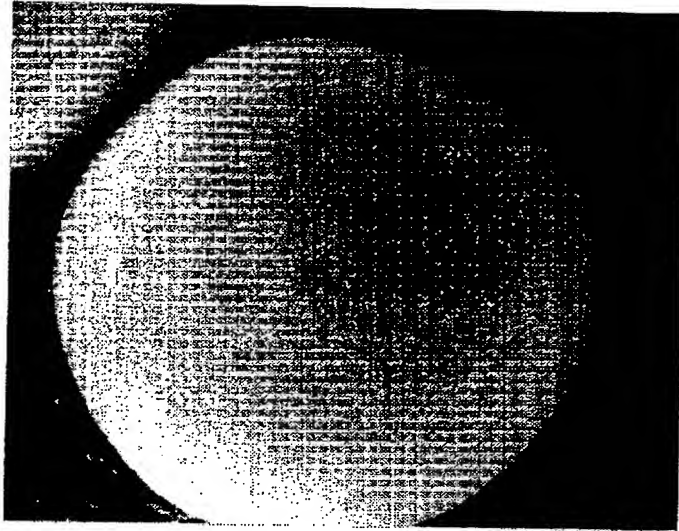
【図3】実施例4で得られた複合物の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例1で得られた複合物の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】比較例2で得られた複合物の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図1】

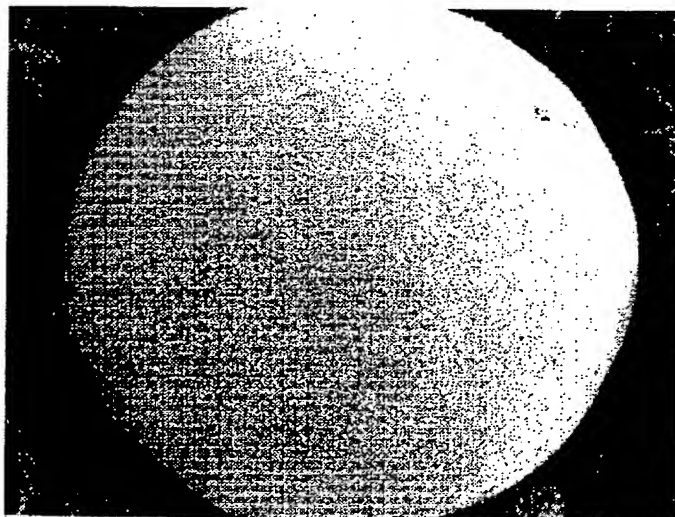
図面代用写真



(×1000)

【図2】

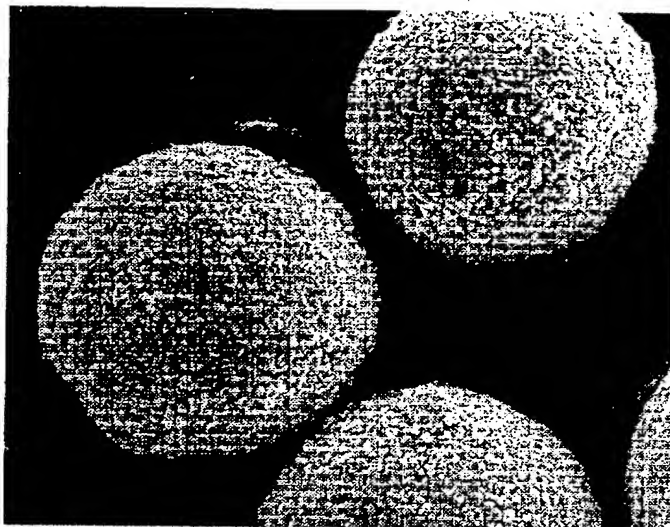
図面代用写真



(×300)

【図3】

図面代用写真



(×3000)

【図4】

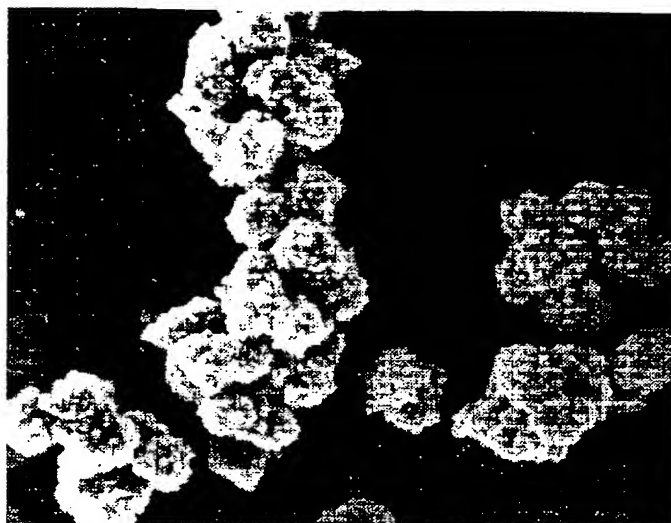
図面代用写真



(×300)

【図5】

図面代用写真



(×5000)

フロントページの続き

(72)発明者 戸田 哲郎
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸
田工業株式会社創造センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.